

Товстун Сергей Александрович

**Анализ процессов зарождения и роста наночастиц
в истинных и обратном-мицеллярных растворах**

01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте проблем химической физики Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН, профессор
Разумов Владимир Фёдорович.

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Надточенко Виктор Андреевич,
Институт проблем химической физики РАН,
г. Черноголовка.

доктор физико-математических наук,
профессор
Ролдугин Вячеслав Иванович,
Институт физической химии и электрохимии
имени А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва.

Ведущая организация: Химический факультет Московского
государственного университета имени
М. В. Ломоносова.

Защита состоится 25 ноября 2010 года в 10 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 002.082.01 при Институте проблем химической физики РАН по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект академика Н. Н. Семенова, д. 1., корпус 1/2, актовый зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института проблем химической физики РАН.

Автореферат разослан 25 октября 2010 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 002.082.01,
кандидат физико-математических наук



Г. С. Безручко

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000681082

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В настоящее время актуальной задачей является оптимизация методов получения наночастиц заданного среднего размера, обладающих низкой полидисперсностью. Многие из этих методов основаны на осаждении вещества из его пересыщенного раствора. Осаждение вещества включает в себя процессы зарождения и роста наночастиц. Сильное взаимное влияние этих процессов при синтезе наночастиц существенно затрудняет их аналитическое описание, поэтому в настоящее время понимание кинетики зарождения и роста является неполным, что затрудняет оптимизацию с целью получения наночастиц с необходимыми характеристиками. Таким образом, большое значение приобретает численный анализ процессов зарождения и роста, происходящих при синтезе.

Обычно для синтеза наночастиц используют истинные растворы. При этом ранее, как правило, получение достаточно маленьких и однородных наночастиц в истинных растворах являлось трудной задачей. В связи с этим, с начала 1980-х годов получил распространение на тот момент новый метод синтеза наночастиц в растворах обратных мицелл. Обратные мицеллы представляют собой покрытые монослоем поверхностно-активного вещества (ПАВ) наноразмерные капли воды в неполярном растворителе. В одном из наиболее популярных вариантов метода смешиваются два раствора обратных мицелл, в водных каплях (пулах) которых растворены необходимые реагенты. За счёт броуновского движения обратные мицеллы сталкиваются и обмениваются реагентами, что приводит к зарождению и росту наночастиц. Преимущество метода синтеза в обратных мицеллах виделось в том, что наночастицы растут в пулах обратных мицелл, а их рост при этом ограничен оболочкой ПАВ. Таким образом, предполагалось, что размер синтезируемых частиц должен быть равен размеру пулов обратных мицелл. При этом, с одной стороны, поскольку размером пулов легко управлять, варьируя соотношение концентраций воды и ПАВ, ожидалось, что можно управлять и размером синтезируемых наночастиц. С другой стороны, поскольку обратные мицеллы неявно предполагались монодисперсными, то ожидалось, что и синтезируемые частицы должны быть монодисперсными. Практика применения метода показала, что в методе синтеза в обратных мицеллах, во-первых, размером наночастиц действительно можно управлять, варьируя соотношение концентраций воды и ПАВ, во-вторых, полидисперсность наночастиц оказывается в среднем ниже, чем при синтезе в истинных растворах. Однако на самом деле такие представления о росте наночастиц в обратных мицеллах не выдерживают критики: размер синтезируемых наночастиц, как правило, превышает размер пулов. Поэтому среди исследователей, занимающихся синтезом наночастиц в обратных мицеллах, мнения относительно способности мицелл ограничивать рост наночастиц расходятся. Таким образом, следует

признать, что существующее понимание механизмов зарождения и роста наночастиц в обратных мицеллах является далеко не полным.

Если в каких-то случаях имеет место ограничение роста наночастиц оболочками ПАВ обратных мицелл, то полидисперсность синтезируемых наночастиц должна совпадать полидисперсностью пулов обратных мицелл. Таким образом, необходимо знать полидисперсность пулов. В настоящее время вопрос о полидисперсности обратных мицелл следует считать открытым, несмотря на большое количество посвящённых ему экспериментальных и теоретических работ: экспериментальные данные слишком противоречивы, а теоретические подходы требуют знания таких параметров, точные значения которых получить весьма затруднительно. В связи с этим становится актуальной задача разработки новых методов нахождения полидисперсности обратных мицелл.

Цель работы

Провести анализ и численное моделирование процессов зарождения и роста наночастиц из пересыщенного истинного раствора с целью получения полного представления об эволюции функции распределения по размерам. В результате такого анализа должны быть сформулированы рекомендации по поводу того, каким образом можно добиться в процессе синтеза узкого распределения наночастиц по размерам.

Разработать теоретический подход, позволяющий достаточно точно и просто определять полидисперсность обратных мицелл. Применить этот подход к ПАВ, наиболее часто используемому при синтезе наночастиц в обратных мицеллах: бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (Aerosol OT, AOT).

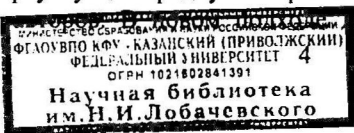
Установить теоретически, в какой степени обратные мицеллы могут ограничивать рост наночастиц.

Предложить возможные механизмы роста наночастиц в обратных мицеллах.

Научная новизна

Впервые проведены полный анализ и численное моделирование влияющих друг на друга процессов зарождения и роста наночастиц из пересыщенного истинного раствора для случая диффузионно-контролируемого роста, применимости классической теории зарождения и отсутствия коагуляции. Для случая мгновенного создания пересыщения описаны все стадии эволюции функции распределения частиц по размерам и указаны условия, необходимые для получения наночастиц с низкой полидисперсностью.

Впервые предложен теоретический подход к определению полидисперсности обратных мицелл, основанный на рассмотрении флуктуаций состава обратных мицелл, представляющего собой пару чисел: количество молекул воды и ПАВ в обратной мицелле. Рассмотрение флуктуаций состава является более полным и точным подходом по сравнению с непосредственным рассмотрением флуктуаций радиуса обратных мицелл, как это делалось в работах других



требуется знать зависимости размеров обратных мицелл и давления насыщенных водяных паров над раствором обратных мицелл от соотношения концентраций воды и ПАВ. Эти величины достаточно легко могут быть получены экспериментально. Новый подход был применён к оценке полидисперсности обратных мицелл АОТ.

Впервые была проведена теоретическая оценка возможности ограничения роста наночастиц оболочками ПАВ обратных мицелл. Показано, что в большинстве случаев ограничение роста невозможно. При малых поверхностных натяжениях частиц ограничение возможно, но размер частиц оказывается гораздо больше размера исходных обратных мицелл, то есть частицы как бы раздувают те обратные мицеллы, в которых растут. Показано, что способность обратных мицелл ограничивать рост наночастиц тесно связана с их полидисперсностью.

Впервые предложен коагуляционный механизм роста наночастиц в обратных мицеллах, в рамках которого легко объясняется зависимость размера синтезируемых наночастиц от размера мицелл. Показано, что при коагуляционном механизме роста может реализовываться узкое распределение наночастиц по размерам.

Практическая и теоретическая значимость

Проведённый анализ зарождения и роста наночастиц из пересыщенного истинного раствора может быть полезен при оптимизации синтеза с целью получения наночастиц с узким распределением по размерам. Теоретическая значимость этого анализа состоит в том, что с его помощью путём сравнения с экспериментом можно устанавливать применимость его исходных предпосылок к конкретным системам: например, проверить контролируется ли рост частиц диффузией.

Предложенный подход к определению полидисперсности обратных мицелл достаточно легко может быть применён на практике. Знание этой полидисперсности имеет значение как для теории синтеза наночастиц в обратных мицеллах, так и для теории самих обратных мицелл.

Теоретический анализ возможности ограничения роста наночастиц обратными мицеллами позволяет сделать однозначный вывод о том, что размер частиц не ограничивается размерами пулов мицелл. Таким образом, окончательно опровергаются исходные представления о синтезе наночастиц в обратных мицеллах, которые по инерции всё ещё разделяются многими исследователями.

Предложенный коагуляционный механизм роста наночастиц в обратных мицеллах применим к некоторым конкретным постановкам синтеза и поэтому может использоваться для их оптимизации с целью контроля размера и полидисперсности наночастиц.

Личный вклад автора

Лично автором было проведено численное моделирование зарождения и роста наночастиц, выведены формулы для вычисления флуктуаций состава обратных мицелл, установлен критерий возможности ограничения роста

наночастиц оболочками ПАВ обратных мицелл, установлены особенности коагуляционного механизма роста наночастиц в обратных мицеллах. Автор принимал непосредственное участие в обсуждении результатов и написании публикаций.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы доложены на международной конференции «Органическая нанофотоника» (Санкт-Петербург, 2009) и на 12-ом Конкурсе научных работ молодых ученых им. Батурина С.М. (Черноголовка, 2010).

Публикации по теме диссертации

По результатам работы опубликованы две научные статьи в рекомендованных ВАК журналах и тезисы двух докладов.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 137 страницах машинописного текста, содержит 28 рисунков и 3 таблицы, состоит из списка обозначений и сокращений, введения, основной части из 5 глав, заключения и списка использованных источников из 303 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Обзор литературы

В этой главе даются общие представления о теории процессов зарождения и роста наночастиц из пересыщенных растворов. Приводится обзор литературы по моделированию процессов зарождения и роста, по методу синтеза наночастиц в растворах обратных мицелл, по полидисперсности обратных мицелл.

Наночастицы обладают потенциально высокими возможностями практического применения в различных отраслях науки и техники. Для многих приложений наночастиц важно, чтобы они были как можно более однородными по размеру. В связи с этим необходимо разрабатывать методики получения наночастиц с узким распределением по размерам. Одним из самых распространённых методов получения наночастиц является синтез из пересыщенных жидких растворов. Для получения наночастиц с узким распределением по размерам этим методом требуется разработка моделей их зарождения и роста.

Синтез наночастиц из пересыщенных истинных растворов

Рассматривая синтез наночастиц из пересыщенного раствора, можно выделить три основных процесса: создание пересыщения, зарождение частиц и рост частиц. Эти процессы могут перекрываться во времени. Пересыщение может создаваться за счёт слияния растворов реагентов, химической реакции, изменения растворимости.

Образование частиц новой фазы принято описывать в рамках классической теории зарождения. В классической теории зарождения предполагается, что свободная энергия образования зародыша имеет вид

$$\Delta F = -\frac{4\pi}{3\nu} r^3 \Delta\mu + 4\pi\sigma r^2 \quad (1)$$

где σ – поверхностное натяжение, ν – объём одной молекулы мономера (под мономерами понимаются минимальные единицы вещества, например, в случае кристаллов сульфида кадмия это будут молекулы CdS), r – радиус зародыша (рассматриваем только сферические частицы), $\Delta\mu = kT\ln(c/c_0)$ – разность химических потенциалов мономера в растворе и в массивном твёрдом теле (положительная для пересыщенного раствора), k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, c – концентрация мономеров в растворе, c_0 – концентрация насыщенного раствора. Из-за того, что свободная энергия (1) имеет максимум, как функция радиуса, зародыши, которые больше некоторого размера r_c , растут, а которые меньше – растворяются. Этот размер называется критическим. Таким образом, при росте частицы должны преодолеть энергетический барьер.

Зельдович предложил [1] описывать зарождение с помощью функции распределения частиц по их радиусам $f(r, t)$. Функция распределения $f(r, t)$ предполагается нормированной на количество частиц в единице объёма. Если изменение радиуса частиц происходит за счёт присоединения и отщепления мономеров, то для функции $f(r, t)$ справедливо уравнение Фоккера-Планка

$$\frac{\partial f(r, t)}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial r}, \quad (2)$$

где J есть поток зародышей в пространстве размеров:

$$J = -B \frac{\partial f}{\partial r} + A f, \quad (3)$$

где B – коэффициент «диффузии» частиц в пространстве размеров, A – скорость роста частиц, которую можно выразить через B из условия обращения в нуль потока в равновесии

$$A = B \frac{\partial \ln f_0}{\partial r}, \quad (4)$$

где f_0 – равновесная функция распределения, полагаемая равной

$$f_0 = F_0 \exp\left(-\frac{\Delta F}{kT}\right), \quad (5)$$

где F_0 – предэкспоненциальный множитель. Решая уравнение Фоккера-Планка (2) для постоянного потока зародышей, Зельдович вывел выражение для скорости зарождения

$$J = 2\sqrt{\frac{\sigma}{kT}} B(r_c) f_0(r_c) \quad (6)$$

и для стационарной функции распределения f_s

$$\frac{f_s}{f_0} = J \int_r^{\infty} \frac{dr}{Bf_0}. \quad (7)$$

Можно рассмотреть два предельных режима создания пересыщения: мгновенный и распределённый во времени. Мгновенным создание пересыщения может считаться, если за время его создания частицы не успевают зародиться. Это возможно в случае низких пересыщений, когда скорость зарождения мала, или в случае импульсного воздействия на раствор. Распределённый во времени режим создания пересыщения возможен в случаях, когда мономеры роста возникают из-за достаточно медленной химической реакции, или когда один из необходимых для синтеза реагентов медленно вливается в другой. Впервые возникающие при этом стадии роста описали Ламер и Динегар [2]. На первой стадии происходит рост пересыщения и не происходит зарождения. Когда пересыщение становится достаточно большим, начинается вторая стадия – стадия зарождения. Когда количество зародившихся частиц станет настолько велико, что на их рост будет уходить мономеров больше, чем их поступает в раствор, пересыщение упадёт и наступит третья стадия – стадия роста, при которой зарождение отсутствует.

Синтез наночастиц в растворах обратных мицелл

Многие ПАВ в неполярном растворителе (масле) при превышении некоторой концентрации образуют агрегаты, называемые обратными мицеллами. В обратной мицелле молекулы ПАВ ориентированы полярными головками в центр агрегата, а неполярными хвостами – наружу. При добавлении полярной жидкости (воды) в раствор, содержащий обратные мицеллы, последние «разбухают»: молекулы воды сольбилизируются в центре агрегата, образуя так называемый пул. Такие мицеллы называют разбухшими обратными мицеллами. Растворы, содержащие разбухшие обратные мицеллы, называют обратными микроэмульсиями или микроэмульсиями типа вода-в-масле. Обратные мицеллы могут сольбилизировать ограниченное количество воды. Обратные микроэмульсии являются термодинамически стабильными гомогенными однофазными жидкостями. Под мицеллами будем понимать обратные мицеллы и разбухшие обратные мицеллы. Размер мицелл определяется главным образом отношением молярных концентраций воды и ПАВ, обозначаемым обычно как $W = [\text{вода}]/[\text{ПАВ}]$. При этом их простых геометрических соображений [3] получается линейная зависимость размера пула мицелл от W :

$$R = \frac{3v_w}{a_0} W + \frac{3v_n}{a_0}, \quad (8)$$

где R – радиус пула, $v_w = 30 \text{ \AA}^3$ – объём молекулы воды, v_n – объём полярной части молекулы ПАВ, a_0 – площадь, приходящаяся на одну молекулу ПАВ на границе раздела вода – масло.

Одним из самых широко исследованных ПАВ, применяемым для приготовления обратных микроэмульсий, является АОТ. Обратные микроэмульсии на основе АОТ способны сольбилизировать довольно большое

количество воды [4] (вплоть до $W \approx 125$ в н-гексане при 17°C [5], однако чаще всего утверждается, что максимально возможное W составляет примерно 60). Мицеллы на основе АОТ имеют сферическую форму, а радиус их пула описывается формулой (8) с параметрами $a_0 = 63 \text{ \AA}^2$ и $v_H = 222 \text{ \AA}^3$ (наша усреднённая оценка на основе множества литературных данных).

Основная идея метода синтеза наночастиц в обратных мицеллах состоит в проведении реакции в их водных пулах. В самом распространённом варианте метода сливаются две микроэмульсии, в которых солюбилизированы необходимые реагенты. В результате обмена содержимым пулов происходит реакция и образуются наночастицы. С начала 1990 года и до настоящего времени среди исследователей, занимающихся синтезом наночастиц в обратных мицеллах, стала популярной идея о том, что размер частиц ограничен размером мицелл, в которых они синтезируются, поскольку монослой ПАВ на границе пула не даёт частицам расти. Однако имеется множество экспериментальных свидетельств того, что это не так: размер синтезируемых частиц, как правило, существенно превышает размер пулов обратных мицелл. В связи с этим в четвёртой главе диссертации возможность ограничения роста частиц обратными мицеллами исследована теоретически. Если ограничение имеет место, то полидисперсность частиц должна быть равна полидисперсности обратных мицелл, которую, следовательно, надо уметь вычислять. В третьей главе диссертации предложен метод вычисления полидисперсности обратных мицелл.

Глава 2. Анализ процессов зарождения и роста наночастиц при синтезе из пересыщенного раствора

В этой главе описано численное моделирование и анализ процессов, возникающих при синтезе наночастиц в жидких растворах при различных режимах подачи реагентов. Определены возникающие при этом стадии роста. Сформулированы условия, необходимые для получения наночастиц с узким распределением по размерам.

С математической точки зрения, центральным объектом исследования является функция распределения частиц по радиусам, эволюция которой описывается уравнением Фоккера-Планка (2). Из рассмотрения исключается коагуляция, так как, с одной стороны, её нельзя описать в рамках уравнения Фоккера-Планка, а с другой стороны, при синтезе она должна быть предотвращена, если целью является получение монодисперсных частиц.

Помимо уравнения Фоккера-Планка для проведения численного расчёта роста зародышей необходимо уравнение материального баланса

$$c_f = c + \frac{4\pi}{3v} \int_{r_1}^{\infty} r^3 f(r, t) dr, \quad (9)$$

где c_f – полная концентрация вещества, которая может зависеть от времени из-за химической реакции или добавления реагентов в раствор, r_1 – радиус, соответствующий гипотетическому кластеру, содержащему один мономер. Предэкспоненциальный множитель в выражении (5) полагался равным

$4\pi\alpha r_c^2/\nu^2$, где α – подгоночный коэффициент порядка единицы. Будем считать, что рост частиц происходит за счёт присоединения мономеров и контролируется диффузией. Тогда выражение для скорости роста будет иметь вид:

$$A = \frac{D\nu}{r} \left(c - c_0 \exp\left(\frac{2\sigma\nu}{kTr}\right) \right), \quad (10)$$

где D – коэффициент диффузии мономеров. Коэффициент диффузии в пространстве размеров B получается из уравнений (10) и (4). Левое граничное условие: $f(0,t) = f_0(0,t)$. Правая граница выбиралась достаточно далеко, чтобы не возмущать основной части решения. Уравнение Фоккера-Планка решалось с помощью неявной схемы с конечными разностями против потока.

Моделирование было проведено для двух идеализированных случаев: мгновенное и равномерное введение мономеров. Приведенные в работе рисунки соответствуют моделированию при следующих параметрах: $D = 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $\nu = 30 \text{ \AA}^3$, $c_0 = 10^{25} \text{ м}^{-3}$, $\sigma = 0,074 \text{ Дж/м}^2$, $T = 298 \text{ К}$, $c_f = 10^{26} \text{ м}^{-3}$, $\alpha = 0,1$.

Мгновенное введение реагента означает, что полная концентрация вещества остается в процессе зарождения постоянной, и что вначале всё вещество находится в виде мономера. В этом случае при достаточно низком пересыщении в эволюции функции распределения можно выделить пять стадий. Первая стадия эволюции системы – выход потока зародышей на стационар (Рис. 1). Падением пересыщения и, следовательно, изменением критического размера на этой стадии можно пренебречь. За некоторое характерное время поток зародышей выходит на стационарное значение, определяемое формулой (6) классической теории зарождения. Вторая стадия эволюции системы – стадия постоянного потока зародышей (Рис. 2). На этой стадии по функции распределения как бы бежит волна, устанавливающая стационарное распределение, определяемое формулой классической теории зарождения (7).

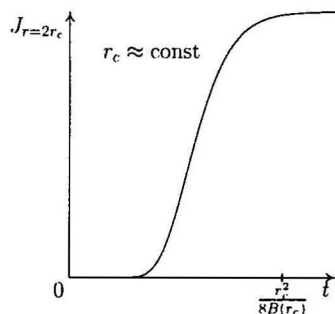


Рисунок 1. Зависимость потока зародышей от времени при $r = 2r_c$ (первая стадия при мгновенном создании пересыщения).

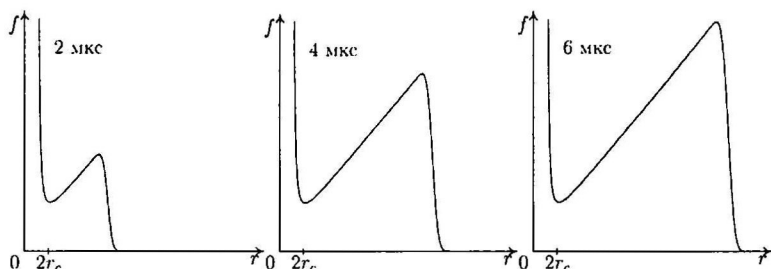


Рисунок 2. Эволюция функции распределения (вторая стадия при мгновенном создании пересыщения): показаны последовательные во времени функции распределения. В том моделировании, в котором получен этот рисунок, на этой стадии $r_c = 4,7 \text{ \AA}$.

При этом на зарождение и рост частиц расходуются мономеры, что приводит к постепенному падению пересыщения. В диссертации приведены формулы для приближённого положения фронта этой волны и вычислено время, при котором пересыщение на этой стадии упадёт настолько сильно, что зарождение прекратится и начнётся третья стадия – стадия сужения распределения (Рис. 3).

Сужение распределения обусловлено тем, что согласно формуле (10) при $r > 2r_c$ скорость роста падает с ростом радиуса частиц. Четвертая стадия эволюции системы – уширение распределения. Уменьшение

концентрации мономеров на предыдущих стадиях приводит к тому, что критический размер вырастает и становится равным среднему размеру частиц. В этой ситуации распределение начинает линейно со временем расширяться, потому что частицы, которые больше критического размера, растут, а которые меньше – уменьшаются. Число частиц при этом неизменно. Пятая стадия эволюции системы – оствальдовское созревание.

Распределение на предыдущей стадии уширилось настолько, что маленькие частицы начали полностью растворяться, поставляя материал для роста больших частиц. Помимо перечисленных пяти стадий могут иметь значение переходы между ними. На рисунке 4 показано изменение во времени основных величин, характеризующих систему (средний и критический радиусы, число частиц, относительная ширина распределения) в некотором конкретном моделировании. При возрастании пересыщения стадии постоянного потока зародышей и сужения распределения могут не проявиться: большое количество образующихся частиц может так быстро снимать пересыщение, что поток

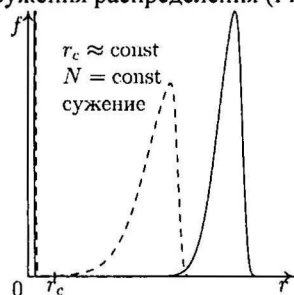


Рисунок 3. Сужение функции распределения (третья стадия при мгновенном создании пересыщения). Штриховой и сплошной линиями показаны последовательные во времени функции распределения.

зародышей не выйдет на постоянное значение. Поскольку для синтеза монодисперсных частиц имеет значение существование стадии сужения распределения, в диссертации было определено, каким должно быть пересыщение, чтобы частицы наперёд заданного размера r_{fin} образовывались в результате стадии сужения распределения (по окончании этой стадии рост можно остановить). Для этого, во-первых, необходимо, чтобы было $r_{\text{max}} \ll r_{\text{fin}}$, то есть стадия сужения должна быть продолжительной. Во-вторых, необходимо, чтобы было $4\pi N r_{\text{fin}}^3 / 3 < c v$, то есть пересыщение должно быть достаточно велико для того, чтобы хватило мономеров для стадии сужения распределения.

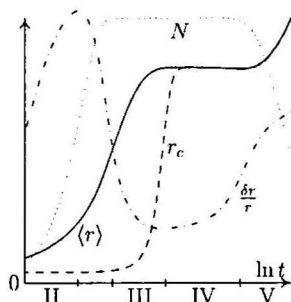


Рисунок 4. Временные зависимости числа частиц N (пунктирная линия), среднего радиуса $\langle r \rangle$ (сплошная линия), критического радиуса r_c (штриховая линия) и относительной ширины распределения $\delta r/r$ (штрихпунктирная линия) для случая мгновенного создания пересыщения. По оси абсцисс отложен логарифм времени. Под осью абсцисс римскими цифрами обозначены стадии эволюции системы. Между второй и третьей стадиями можно выделить ещё одну переходную.

Эти условия можно переписать в виде

$$\sqrt{\frac{\sigma}{kT}} \frac{3r_{\text{fin}}^3 \alpha}{v^{4/3} c r_c^3} < \exp\left(\frac{4\pi r_c^2 \sigma}{3kT}\right) \ll \sqrt[7]{\frac{\sigma}{kT}} \frac{r_c^2 \alpha}{v^3 c} r_{\text{fin}}^5. \quad (11)$$

Они определяют довольно узкий диапазон возможных пересыщений, при которых возможна стадия фокусировки для частиц заданного радиуса r_{fin} (Рис. 6).

Равномерное введение реагента означает, что полная концентрация мономеров линейно растёт со временем: $c_f = wt$, где w – скорость подачи реагентов. Здесь наблюдались все три стадии, характерные для этого режима: рост пересыщения, зарождение, рост частиц в режиме сужения распределения. На рисунке 5 изображена зависимость концентрации мономеров и потока зародышей от времени. На рисунке 7 показаны функции распределения в различные моменты времени. Моделирование показало следующее. Количество зародившихся частиц примерно прямо пропорционально скорости введения

реагентов w . Средний радиус частиц к концу стадии зарождения степенным образом зависит от w с показателем степени от $-0,16$ до $-0,3$. Относительная ширина распределения не зависит от w и примерно равна 20%. Таким образом, стратегия получения монодисперсных частиц состоит в том, чтобы увеличивать скорость подачи реагентов. Тогда стадия зарождения будет приводить к меньшим частицам без ухудшения распределения, зато увеличивается путь для стадии сужения распределения.

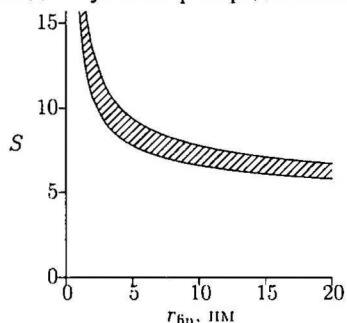


Рисунок 6. Заштрихован диапазон пересыщений S , необходимый для осуществления стадии сужения распределения для конечного радиуса $r_{\text{фин}}$ в соответствии с условием (11).

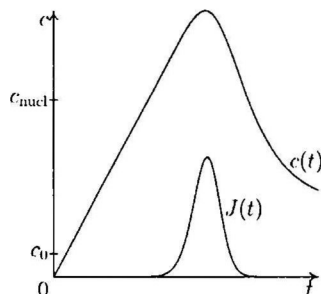


Рисунок 5. Зависимость концентрации мономеров от времени, полученная в результате моделирования (диаграмма Ламера). При достижении концентрации c_{nucl} начинается зарождение. На рисунке также изображена зависимость потока зародышей от времени $J(t)$. c_0 – растворимость.

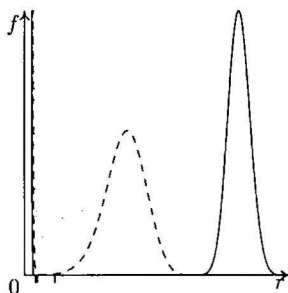


Рисунок 7. Характерные временные срезы функции распределения на разных стадиях роста для случая равномерного во времени введения реагентов. Пунктирной линией показана середина стадии зарождения, штриховой – конец стадии зарождения, сплошной – стадия фокусировки.

Глава 3. Анализ флуктуаций состава обратных мицелл

В этой главе проводится анализ флуктуаций состава обратных мицелл, выводятся выражения, позволяющие вычислить их полидисперсность.

Считая мицеллы не взаимодействующими, для их химического потенциала можно записать:

$$\mu(i, j) = \mu^0(i, j) + kT \ln c(i, j), \quad (12)$$

где $\mu^0(i, j)$ – стандартный химический потенциал мицеллы, состоящих из i молекул воды и j молекул ПАВ. С другой стороны, имеет место химическое равновесие между мономерами и мицеллами:

$$\mu(i, j) = i\mu_w + j\mu_s \quad (13)$$

где μ_w и μ_s – химические потенциалы молекул воды и ПАВ соответственно. Из уравнений (12) и (13) следует:

$$c(i, j) = \exp\left(\frac{i\mu_w + j\mu_s - \mu^0(i, j)}{kT}\right). \quad (14)$$

Уравнение (14) даёт двумерное распределение обратных мицелл по числам агрегации i и j . Все специфические свойства этого распределения определяются функцией $\mu^0(i, j)$. Обозначим выражение под экспонентой в уравнении (14) через S . Будем считать, что числа агрегации велики по сравнению с единицей, и обращаться с ними, как с действительными числами. Обозначим наиболее вероятные числа агрегации через i_0 и j_0 . Распределение по числам агрегации будем искать приближённо в виде распределения Гаусса. Для этого рассмотрим отклонение S как функции i и j от максимального значения S_0 при $i = i_0, j = j_0$:

$$\Delta S = -\frac{1}{2kT}(\mu_{ii}\Delta i^2 + 2\mu_{ij}\Delta i\Delta j + \mu_{jj}\Delta j^2), \quad (15)$$

где для краткости обозначено:

$$\mu_{ii} = \frac{\partial^2 \mu^0(i_0, j_0)}{\partial i^2}, \mu_{ij} = \frac{\partial^2 \mu^0(i_0, j_0)}{\partial i \partial j}, \mu_{jj} = \frac{\partial^2 \mu^0(i_0, j_0)}{\partial j^2}. \quad (16)$$

Из сравнения квадратичной формы (15) с общим выражением для двумерного нормального распределения можно получить, что

$$\mu_{ii} = \frac{kT}{(1-r^2)\sigma_i^2}, \mu_{ij} = \frac{-rkT}{(1-r^2)\sigma_i\sigma_j}, \mu_{jj} = \frac{kT}{(1-r^2)\sigma_j^2}, \quad (17)$$

где σ_i и σ_j – стандартные отклонения чисел агрегации i и j соответственно, r – коэффициент корреляции. Таким образом, параметры распределения σ_i , σ_j и r связаны со вторыми производными (16). Эти вторые производные можно связать со следующими физически наблюдаемыми частными производными:

$$n \equiv \left(\frac{\partial \ln j_0}{\partial \ln i_0}\right)_{S_0} = -\frac{i_0^2 \mu_{ii} + i_0 j_0 \mu_{ij}}{i_0 j_0 \mu_{ij} + j_0^2 \mu_{jj}}, \quad (18)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_w}{\partial W}\right)_{S_0} = j_0^3 \frac{\mu_{ii} \mu_{jj} - (\mu_{ij})^2}{i_0^2 \mu_{ii} + 2i_0 j_0 \mu_{ij} + j_0^2 \mu_{jj}}, \quad (19)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_w}{\partial S_0}\right)_w = \frac{kT}{i_0} \frac{n}{n-1}, \quad (20)$$

$$\left(\frac{\partial \ln i_0}{\partial S_0} \right)_w = \left(\frac{\partial \ln j_0}{\partial S_0} \right)_w = \frac{kT}{i_0^2 \mu_{ii} + 2i_0 j_0 \mu_{ij} + j_0^2 \mu_{jj}}, \quad (21)$$

$$W \left(\frac{\partial \mu_w}{\partial \mu_s} \right)_{s_0} = -1. \quad (22)$$

Параметры распределения можно выразить через производные (18), (19) и (21):

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_i^2}{i_0^2} &= \frac{kT}{j_0 W^2 \left(\frac{\partial \mu_w}{\partial W} \right)_{s_0} (1-n)^2} + \left(\frac{\partial \ln i_0}{\partial S_0} \right)_w, \\ \frac{\sigma_j^2}{j_0^2} &= \frac{kT}{j_0 W^2 \left(\frac{\partial \mu_w}{\partial W} \right)_{s_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)^2} + \left(\frac{\partial \ln i_0}{\partial S_0} \right)_w, \\ r^2 &= \frac{(1+nx)^2}{(1+x)(1+xn^2)}, \end{aligned} \quad (23)$$

где обозначено

$$x = \frac{kT}{(1-n)^2 j_0 W^2 \left(\frac{\partial \mu_w}{\partial W} \right)_{s_0} \left(\frac{\partial \ln i_0}{\partial S_0} \right)_w}. \quad (24)$$

Помимо параметров σ_i , σ_j и r , можно получить квадрат относительного стандартного отклонения величины $w = i/j$, имеющей смысл для каждого отдельно взятого агрегата:

$$\left(\frac{\sigma_w}{w} \right)^2 = \frac{kT}{j_0 W^2 \left(\frac{\partial \mu_w}{\partial W} \right)_{s_0}}. \quad (25)$$

Обсудим физический смысл частных производных (18), (19), (20), (21), (22). Производные (18) и (21) отражают изменение среднего состава мицеллы при изменении концентраций воды и ПАВ. Из выражения (21) видно, что средний размер мицелл слабо растёт с ростом их концентрации, поскольку его правая часть имеет порядок квадрата полидисперсности. Поэтому для типичных концентраций ПАВ и воды наиболее вероятные числа агрегации с хорошей точностью лежат на некоторой кривой

$$j_0 = f(i_0). \quad (26)$$

Из такой экспериментально наблюдаемой кривой (26) получается значение производной (18). Производные (19) и (20) показывают, что химический потенциал воды зависит очень слабо от концентрации мицелл и сильно – от параметра W . Производная (19) может быть экспериментально получена из зависимости давления насыщенных водяных паров над микроэмульсией от отношения W в соответствии с формулой $\mu_w = kT \ln(p/p_0)$, где p – давление насыщенных водяных паров над поверхностью обратной микроэмульсии, p_0 –

давление насыщенного водяного пара над поверхностью воды при той же температуре, за точку отсчёта химического потенциала воды выбирается чистая вода. Выражение для производной (22) позволяет вычислить химический потенциал ПАВ по известному химическому потенциалу воды.

Полученные формулы были применены для вычисления параметров распределения обратных мицелл АОТ. Для этого был проанализирован большой массив литературных данных по их размерам и числам агрегации. Давление насыщенных водяных паров над микроэмульсией было взято из работы [6] для системы АОТ/вода/изооктан при 37 °С. В результате получено, что для системы АОТ/вода/изооктан при $W \leq 15$ полидисперсность водных пулов лежит в пределах примерно 8 – 12%. На рисунке 8 приведена линия уровня двумерной функции распределения на полувысоте. Помимо параметров распределения, с помощью формулы (22) и данных по давлению водяных паров над микроэмульсией можно вычислить с точностью до произвольного множителя зависимость концентрации c_0 неагрегированного ПАВ от W :

$$c_0 \sim \exp\left(\frac{\mu_s}{kT}\right) \sim \exp\left(\frac{-1}{kT} \int W d\mu_w\right) = \exp\left(-\int W \frac{dp}{p}\right). \quad (27)$$

Так, мы получили, что в системе АОТ/вода/изооктан при 37 °С в диапазоне $W = 0 - 18$ концентрация неагрегированного АОТ примерно обратно пропорциональна W .

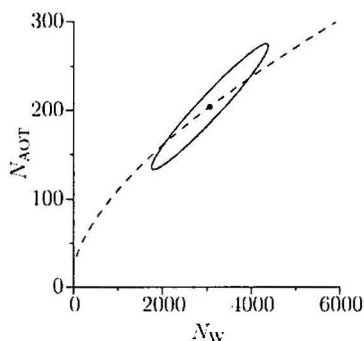


Рисунок 8. Эллипс (сплошная линия) – линия уровня функции распределения на полувысоте при $W = 15$. В пределах этого эллипса находится половина всех мицелл. Пунктирной линией показана зависимость (26) между средними числами молекул АОТ и воды в обратной мицелле для диапазона $W = 0 - 20$. N_w – количество молекул воды, $N_{\text{АОТ}}$ – количество молекул АОТ.

Глава 4. Анализ возможности ограничения роста наночастиц оболочками ПАВ обратных мицелл

В этой главе проводится анализ возможности ограничения роста наночастиц оболочками ПАВ обратных мицелл. Приводятся соответствующие критерии.

Частицы будем считать сферическими и монодисперсными. Рост частиц будем рассматривать при уменьшении количества частиц и сохранении их

суммарного объёма, что имеет место при оствальдовском созревании и коагуляции. Таким образом, движущей силой роста частиц в нашем рассмотрении является уменьшение их суммарной поверхностной энергии. Пока частицы меньше размеров водных пулов обратных мицелл, их рост ничем не ограничен. Как только размер частиц достигает размеров пулов, их дальнейшему росту начинают препятствовать мицеллярные оболочки. Поскольку мицеллярные оболочки не являются абсолютно жёсткими, обратные мицеллы под давлением растущих в них частиц должны увеличиваться в размерах, что приводит к бимодальному распределению мицелл по размерам (Рис. 9).

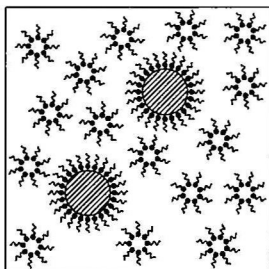


Рисунок 9. Бимодальное распределение обратных мицелл по размерам, возникающее в процессе роста частиц. Штриховкой внутри больших мицелл показаны растущие частицы.

Увеличение размера обратных мицелл должно приводить к увеличению свободной энергии. Таким образом, рост частиц уменьшает поверхностную энергию частиц, но увеличивает свободную энергию обратных мицелл. Рост частиц должен прекратиться при таком размере, при котором суммарная свободная энергия системы минимальна. Минимизация соответствующего выражения для свободной энергии привела к следующему уравнению:

$$\mu_s(W_0) - \mu_s(W_{\max}) = \sigma a_0, \quad (28)$$

где $\mu_s(W)$ – химический потенциал молекул ПАВ в мицеллах с молярным отношением W , W_0 – молярное отношение маленьких мицелл, W_{\max} – молярное отношение больших мицелл, σ – поверхностное натяжение частиц, a_0 – площадь, приходящаяся на одну молекулу ПАВ на границе раздела вода – масло. Уравнение (28) даёт значение молярного отношения W_{\max} больших мицелл в состоянии равновесия. Зная молярное отношение W , можно вычислить размер пула мицелл по формуле (8). Если уравнение (28) не имеет решения, то стабилизация некоторого конечного размера частиц обратными мицеллами невозможна.

Зависимость $\mu_s(W)$ можно получить из зависимости $\mu_w(W)$ химического потенциала воды от W интегрированием уравнения (22):

$$\mu_s = - \int W d\mu_w \quad (29)$$

Химический потенциал воды можно получить из давления насыщенных водяных паров над поверхностью микроэмульсии. Также, как и при

вычислении флуктуаций состава обратных мицелл для этого были выбраны данные работы [6] для системы АОТ/вода/изооктан при 37 °С для диапазона $W = 0 - 18$. Таким образом, для этой системы была получена зависимость химического потенциала АОТ от W (Рис. 10). За точку отсчёта химического потенциала АОТ при этом мы выбрали состояние при $W = 50$ (максимально возможное W для рассматриваемой системы при данной температуре). Из рисунка 10 видно, что при изменении молярного отношения W от 0,75 до 50 химический потенциал АОТ падает на $3,9kT$.

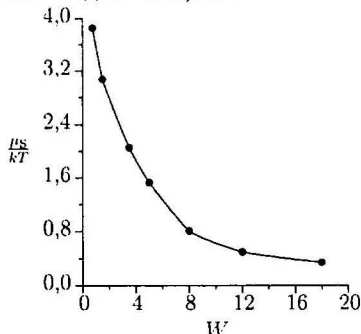


Рисунок 10. Зависимость химического потенциала АОТ от молярного отношения W .

Для обратных мицелл на основе АОТ $a_0 \approx 63 \text{ \AA}^2$. Отсюда следует, что для рассматриваемой микроэмульсии уравнение (28) не может иметь решений при $\sigma > 26 \text{ мДж/м}^2$. Отсутствие решения означает невозможность ограничения роста частиц. При этом равновесный размер оказывается зависящим от поверхностного натяжения и молярного отношения W_0 . В пределе нулевого поверхностного натяжения получается, что $W = W_0$. Для каждого значения W_0 существует значение поверхностного натяжения, выше которого ограничение роста невозможно. И, наоборот, для каждого значения поверхностного натяжения существует значение W_0 , выше которого ограничение роста невозможно.

Была оценена связь между величиной полидисперсности обратных мицелл и их способностью ограничивать рост частиц. Согласно результатам главы 3 при больших молярных отношениях W для относительного стандартного отклонения ε_r радиуса мицеллы можно записать:

$$\varepsilon_r^2 = \frac{kT}{n_w \frac{d\mu_s}{dW}}, \quad (30)$$

где n_w – количество молекул воды в мицелле. Для разницы химических потенциалов в уравнении (28) имеем оценку

$$\Delta\mu_s \sim W \frac{d\mu_s}{dW} = \frac{n_w}{n_s} \frac{kT}{n_w \varepsilon_r^2} = \frac{kT}{n_s \varepsilon_r^2}, \quad (31)$$

где n_s – количество молекул ПАВ в мицелле. Подставляя разность химических потенциалов (31) в уравнение (28), получаем значение поверхностного натяжения, выше которого ограничение роста невозможно:

$$\sigma \sim \frac{kT}{n_s \varepsilon_r^2 a_0}. \quad (32)$$

Для мицелл при $W = 0$, для которых $n_s = 22$ [7], оценка по формуле (32) с учётом $\varepsilon_r \approx 10\%$ даёт 30 мДж/м^2 , что согласуется с оценкой полученной выше более строго из данных по давлению водяных паров. Из оценки (32) видно, что при больших значениях W_0 , когда n_s велико, ограничение роста невозможно, поскольку в противном случае потребовалось бы слишком маленькое поверхностное натяжение частиц. Связь с полидисперсностью мицелл не случайна: выше говорилось, что в равновесии понижение энергии при росте частиц должно компенсироваться повышением энергии за счёт отклонения распределения мицелл по размерам от равновесного распределения. В свою очередь полидисперсность обратных мицелл связана с коэффициентом жёсткости мицеллярной оболочки κ , определяющей зависимость её энергии от кривизны. Используя понятие жёсткости мицеллярной оболочки, оценку (32) можно переписать в виде $n_s a_0 \sigma \sim 48 \pi \kappa$.

Итак, из энергетических соображений мы рассмотрели возможность ограничения роста наночастиц в обратных мицеллах. Оценки проводились для АОТ, наиболее часто используемого ПАВ при синтезе наночастиц в обратных мицеллах. Оказалось, что для типичных значений поверхностного натяжения частиц (более 26 мДж/м^2) обратные мицеллы не могут препятствовать росту частиц. При меньших значениях поверхностного натяжения частиц мицеллы могут остановить рост частиц, если они имеют достаточно малое молярное отношение W_0 , при этом конечный размер частиц будет существенно больше размеров исходных мицелл. Ограничение роста мицеллами с большим молярным отношением (больше 10) практически невозможно. Заметим, что при росте частиц за счёт присоединения отдельных молекул, возникающих в результате химической реакции, выделяется гораздо больше энергии, чем при росте за счёт уменьшения поверхностной энергии. Следовательно, при росте за счёт химической реакции ограничение роста обратными мицеллами тем более является невозможным.

Поскольку традиционное представление о том, что обратные мицеллы ограничивают рост частиц, оказалось не соответствующим действительности, необходимо искать альтернативные механизмы роста.

Глава 5. Механизмы роста наночастиц в обратных мицеллах

В этой главе проводится классификация механизмов роста наночастиц в обратных мицеллах, показывается, что во многих случаях рост является коагуляционным. Проводится анализ коагуляционного механизма роста в растворах обратных мицелл.

На основании обзора литературы и вычислений в предыдущей главе можно сделать вывод, что механизмы зарождения и роста в обратных мицеллах и в истинных растворах в целом похожи. Также для случая синтеза в обратных

системы АОТ/вода/изооктан $C \sim 1/W$. Исходя из сказанного, можно показать, что конечный размер синтезируемых частиц будет пропорционален W .

В случае быстрой коагуляции полидисперсность частиц получается большой: 36%. В случае медленной коагуляции с активационным барьером вида (33) полидисперсность может быть значительно ниже. Моделирование показало, что при медленной коагуляции с барьером вида (33) полидисперсность получаемых частиц может составлять 9%.

ВЫВОДЫ

1. Для режима мгновенного введения реагентов выявлено пять стадий в эволюции функции распределения частиц по размерам: установление стационарного потока зародышей, стационарный поток зародышей, фокусировка распределения, уширение распределения, оствальдовское созревание. Показано, что стадия фокусировки распределения может реализовываться лишь в некотором узком интервале начальных пересыщений. Получены выражения, позволяющие вычислить этот интервал для любого требуемого конечного размера частиц.
2. Для режима равномерного введения реагентов показано, что по окончании стадии зарождения с ростом скорости подачи реагентов средний размер частиц падает, а полидисперсность остаётся практически постоянной и равной 20%.
3. Разработана теория флуктуаций состава обратных мицелл. Выведены уравнения, связывающие параметры флуктуаций количеств молекул воды и ПАВ в обратной мицелле со следующими двумя зависимостями: зависимостью давления насыщенных водяных паров над поверхностью микроэмульсии от молярного отношения W воды к ПАВ и зависимостью среднего состава обратной мицеллы от концентраций воды и ПАВ. По этим уравнениям получено, что полидисперсность водных пулов обратных мицелл на основе АОТ составляет 10%.
4. Выведено уравнение, определяющее равновесный размер стабилизируемых в обратных мицеллах наночастиц в зависимости от поверхностного натяжения наночастиц и жёсткости мицеллярных оболочек. Согласно этому уравнению, при поверхностном натяжении более ~ 30 мДж/м² стабилизация невозможна. Для меньших поверхностных натяжений стабилизация возможна, но частицы при этом существенно превышают размер мицелл.
5. Предложен коагуляционный механизм роста частиц в обратных мицеллах, учитывающий адсорбцию ПАВ на поверхности частиц и зависимость энергии активации процесса коагуляции от радиусов частиц в приближении Дерягина. Показано, что молярное отношение W влияет на величину адсорбции, и это приводит к зависимости размера синтезируемых частиц от W . Показано, что при таком механизме роста распределение частиц по размерам в конце синтеза может достигать 9%.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Товстун С. А., Разумов В. Ф. Теоретический анализ методов коллоидного синтеза монодисперсных наночастиц. // Химия высоких энергий. – 2010. – Т. 44. – № 3. – С. 224–231.
2. Tovstun S. A., Razumov V. F. On the composition fluctuations of reverse micelles. // Journal of Colloid and Interface Science. – 2010. – V. 351. – P. 485–492.
3. Tovstun S. A., Razumov V. F. «Relationship between water vapor pressure of reverse micellar system and reverse micelles size distribution». // «International conference "Organic nanophotonics" (ICON-RUSSIA 2009)» – June 21–28, 2009, St. Petersburg, Russia.
4. Товстун С. А. «О размере наночастиц, синтезируемых в обратных мицеллах» // Труды 53-й научной конференции МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук» Часть 4. – М.–Долгопрудный: МФТИ, 2010.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я. Б. К теории образования новой фазы. Кавитация. // ЖЭТФ. – 1942. – Т. 12. – Вып. 11–12. – С. 525–538.
2. LaMer V. K., Dinegar R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. // J. Am. Chem. Soc. – 1950. – V. 72. – P. 4847–4854.
3. Kotlarchyk M., Chen S.-H., Huang J. S. Temperature dependence of size and polydispersity in a three-component microemulsion by Small-Angle Neutron Scattering. // J. Phys. Chem. – 1982. – V. 86. – P. 3273–3276.
4. Fletcher P.D.I., Howe A.M., Robinson B.H. The Kinetics of Solubilise Exchange between Water Droplets of a Water-in-oil Microemulsion // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. – 1987. – V. 83. – P. 985–1006.
5. Rička J., Borkovec M., Hofmeier U. Coated droplet model of microemulsions: Optical matching and polydispersity. // J. Chem. Phys. – 1991. – V. 94. – P. 8503–8509.
6. Ueda M., Schelly Z. A. Mean aggregation number and water vapor pressure of AOT reverse micellar systems determined by controlled partial pressure-vapor pressure osmometry (CPP-VPO). // Langmuir. – 1988. – V. 4. – P. 653–655.
8. Sugimoto T. Underlying mechanisms in size control of uniform nanoparticles. // J. Colloid Interface Sci. – 2007. – V. 309 – P. 106–118.
9. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М. Поверхностные силы. Москва: Наука, 1985.

Заказ № 143-а/10/10 Подписано в печать 20.10.2010 Тираж 140 экз. Усл. п.л. 1



ООО "Цифровичок", тел. (495) 649-83-30
www.cfr.ru ; e-mail: info@cfr.ru

